



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Kazunori ANAZAWA et al.

Application No.: 10/646,834

Filed: August 25, 2003

Docket No.: 116924

For: MANUFACTURING APPARATUS AND METHOD FOR CARBON NANOTUBE

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-051599 filed February 27, 2003

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

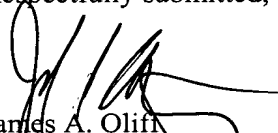
 X is filed herewith.

 was filed on in Parent Application No. filed .

 will be filed at a later date.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,


James A. Oliff
Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong
Registration No. 36,430

JAO:JSA/tmw

Date: October 8, 2003

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

<p>DEPOSIT ACCOUNT USE AUTHORIZATION Please grant any extension necessary for entry; Charge any fee due to our Deposit Account No. 15-0461</p>

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 5 1 5 9 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 5 1 5 9 9]

出 願 人 富 士 ゼ ロ ッ ク ス 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 4 2 0 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 FE02-02273

【提出日】 平成15年 2月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/02 101

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 穴澤 一則

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 岸 健太郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 平方 昌記

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 渡邊 浩之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 清水 正昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【電話番号】 (0462)38-8516

【代理人】**【識別番号】** 100087343**【弁理士】****【氏名又は名称】** 中村 智廣**【選任した代理人】****【識別番号】** 100082739**【弁理士】****【氏名又は名称】** 成瀬 勝夫**【選任した代理人】****【識別番号】** 100085040**【弁理士】****【氏名又は名称】** 小泉 雅裕**【選任した代理人】****【識別番号】** 100108925**【弁理士】****【氏名又は名称】** 青谷 一雄**【選任した代理人】****【識別番号】** 100114498**【弁理士】****【氏名又は名称】** 井出 哲郎**【選任した代理人】****【識別番号】** 100120710**【弁理士】****【氏名又は名称】** 片岡 忠彦**【選任した代理人】****【識別番号】** 100110733**【弁理士】****【氏名又は名称】** 鳥野 正司

【手数料の表示】**【予納台帳番号】** 012058**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9004814**【包括委任状番号】** 9004812**【包括委任状番号】** 9004813**【包括委任状番号】** 9700092**【包括委任状番号】** 0000602**【包括委任状番号】** 0202861**【包括委任状番号】** 0215435**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造装置および製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、最先端部が対向する 2 つの電極と、該電極間の放電領域に放電プラズマを生成するべく前記電極間に電圧を印加する電源とからなるカーボンナノチューブの製造装置であって、

対向する 2 つの前記電極のうち少なくとも一方が、多孔性炭素材料からなることを特徴とするカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 2】 前記多孔性炭素材料が、脱水処理後の多孔性炭素材料であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 3】 前記多孔性炭素材料が、備長炭または竹炭であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 4】 前記最先端部が対向する 2 つの電極のうち少なくとも陽極が、多孔性炭素材料からなることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 5】 前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成する磁界発生手段を備えることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 6】 前記放電領域に生成される放電プラズマが、アークプラズマであることを特徴とする請求項 5 に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項 7】 最先端部が対向する 2 つの電極間に電圧を印加することで、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させて、カーボンナノチューブを製造するカーボンナノチューブの製造方法であって、

対向する 2 つの前記電極のうち少なくとも一方に、多孔性炭素材料からなる電極を用いてカーボンナノチューブの製造を行うことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 8】 前記多孔性炭素材料を、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させるに先立ち、脱水処理することを特徴とする請求項 7 に記載のカー

ボンナノチューブの製造方法。

【請求項 9】 前記多孔性炭素材料が、備長炭または竹炭であることを特徴とする請求項 7 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 1 0】 前記対向する 2 つの前記電極のうち少なくとも陽極に、多孔性炭素材料からなる電極を用いることを特徴とする請求項 7 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 1 1】 前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成することを特徴とする請求項 7 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 1 2】 前記放電領域に生成される放電プラズマが、アークプラズマであることを特徴とする請求項 1 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、近年その工業的有用性が注目されているカーボンナノチューブを製造するための製造装置および製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

【非特許文献 1】

穴澤 一則 (Kazunori Anazawa) , 下谷 啓 (Kei Shimotani) , 真鍋 力 (Chikara Manabe) , 渡邊 浩之 (Hiroyuki Watanabe) 著. 「ハイパーピュアリティカーボンナノチューブ シンシサイズ メソッド バイ アン アーク ディスチャージング イン マグネチック フィールド ("High-purity carbon nanotubes synthesis method by an arc discharging in magnetic field")」, 「アプライド フィジック レターズ (Applied Physics Letters.)」, 2002年、Vol.81, No.4, p.739～p.741。

【 0 0 0 3 】

カーボンナノチューブは、一般的なカーボン繊維に比べて直径が極めて細く、高いヤング率と電気伝導性とを有するため、新しい工業材料として注目を浴びている。

直径がカーボンファイバーよりも細い $1\ \mu\text{m}$ 以下の材料は、通称カーボンナノチューブと呼ばれ、カーボンファイバーとは区別されているが、特に明確な境界はない。狭義には、炭素の六角網目の面が軸とほぼ平行である材料をカーボンナノチューブと呼び、カーボンナノチューブの周囲にアモルファス的なカーボンが存在する場合もカーボンナノチューブに含めている（なお、本発明においてカーボンナノチューブとは、この狭義の解釈が適用される。）。

【0 0 0 4】

一般的に狭義のカーボンナノチューブは、さらに分類され、六角網目のチューブ（グラフェンシート）が1枚の構造のものはシングルウォールカーボンナノチューブ（以下、「SWNT」と略称する場合がある。）と呼ばれ、一方、多層のグラフェンシートから構成されているものはマルチウォールカーボンナノチューブ（以下、「MWNT」と略称する場合がある。）と呼ばれている。かかるカーボンナノチューブは、カーボンファイバーに比べ直径が極めて細く、高いヤング率と電気伝導性を有するために、新しい工業材料として注目を浴びている。

【0 0 0 5】

このようにカーボンナノチューブは、炭素のみを構成元素とした新しい材料であり、力学的に、ヤング率も $1\ \text{TPa}$ を越えるほど、極めて強靱である。また、カーボンナノチューブは、その内部を流れる電子が容易にバリスティック伝導をするので、大量の電流を流すことが可能である。さらに、高いアスペクト比を有しているので、電界電子放出源としての利用も進められ、輝度の高い発光素子やディスプレイの開発が行われている。さらにまた、単層のカーボンナノチューブの中には、半導体特性を示すものがあり、ダイオードやトランジスタの試作も行われている。したがって、特に機能材料の分野や電子工業の分野における活用が望まれている。

【0 0 0 6】

従来、フラーレンやカーボンナノチューブは、抵抗加熱法、炭素棒を原料とし

たアーク放電等のプラズマ放電による方法、レーザーアブレーション法、アセチレンガスを用いた化学気相成長法（CVD法）等で製造できることが知られている。しかしながら、これら方法によりカーボンナノチューブが生成されるメカニズムに関しては、様々な議論があり、現在でも詳細な成長のメカニズムは明らかになっていない。

【0007】

カーボンナノチューブの製造に関しては、主として大量合成を目的に、様々な方法や改善が検討されてきた。初期において考案された抵抗加熱法は、希ガス中で2本のグラファイトの先端を接触させ、数十Aから数百Aの電流を通電させることにより、グラファイトを加熱、蒸発させる方法であった。しかし、この方法では、グラム単位の試料を得ることは非常に困難であるため、現在ではほとんど用いられていない。

【0008】

アーク放電法は、グラファイト棒を陽極と陰極に用い、HeやAr等の希ガス中においてアーク放電を起こすことで、フラーレンやカーボンナノチューブを合成する方法である。アーク放電により発生されるアークプラズマで、陽極先端部は約4000℃以上の高温に達して、陽極先端部が蒸発し、多量のカーボンラジカルや中性粒子が生成する。このカーボンラジカルや中性粒子は、プラズマ中で衝突を繰り返し、さらにカーボンラジカルやイオンを生じ、フラーレンやカーボンナノチューブを含む煤となって、陰極や電極周辺、装置の内壁に堆積する。陽極にNi化合物、鉄化合物、希土類化合物等を含ませておけば、これらが触媒として作用し、単層のカーボンナノチューブを効率良く合成することができる。

【0009】

レーザーアブレーション法は、グラファイトターゲットにパルスYAGレーザービームを照射し、グラファイトターゲット表面で高密度のプラズマを発生させ、フラーレンやカーボンナノチューブを生じさせる方法である。この方法の特徴は、成長温度が1000℃を越える高温ながらも、比較的高純度のカーボンナノチューブが得られることである。

【0010】

化学気相成長法は、原料として炭素を含むアセチレンガスやメタンガス等を用い、原料ガスの化学分解反応により、カーボンナノチューブを生成する方法である。化学気相成長法では、原料となるメタンガス等の熱分解過程で起きる化学反応に依存しているので、純度の高いカーボンナノチューブを製造することが可能である。

【 0 0 1 1 】

ところで、これらの合成方法を用いて合成されるカーボンナノチューブは、他の材料に比べて高価である。これは、カーボンナノチューブの市場自体がまだ小さいこともあるが、安価にできる製造方法が見出されていないことに由来する。特に、結晶性が高く、欠陥の少ないカーボンナノチューブを製造することができるアーク放電法においては、気相化学成長法と比べて、コスト高になってしまっているのが現状である。

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は上記従来技術の問題点を解決することを課題とする。詳しくは、本発明の目的は、カーボンナノチューブを低コストで製造し得るカーボンナノチューブの製造装置および製造方法を提供することにある。また、本発明の更なる目的は、低コストでありながら、より一層高純度のカーボンナノチューブを製造し得るカーボンナノチューブの製造装置および製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、以下の本発明により達成される。すなわち、本発明のカーボンナノチューブの製造装置は、少なくとも、最先端部が対向する 2 つの電極と、該電極間の放電領域に放電プラズマを生成するべく前記電極間に電圧を印加する電源とからなるカーボンナノチューブの製造装置であって、

対向する 2 つの前記電極のうち少なくとも一方が、多孔性炭素材料からなることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

同様に、本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、最先端部が対向する 2 つの電極間に電圧を印加することで、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させて、カーボンナノチューブを製造するカーボンナノチューブの製造方法であって、

対向する 2 つの前記電極のうち少なくとも一方に、多孔性炭素材料からなる電極を用いてカーボンナノチューブの製造を行うことを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

アーク放電等の放電プラズマによるカーボンナノチューブの製造では、一般的に、電極材料に高純度のグラファイト棒を使用している。このグラファイト棒は高価であり、カーボンナノチューブの製造コストを大きく引き上げ、カーボンナノチューブのコスト高の大きな要因となっている。

【 0 0 1 6 】

これに対して、本発明では、電極材料としてグラファイト棒に比して桁違いに単価の低い多孔性炭素材料を使用している。本発明によれば、電極として高純度のグラファイト棒を使用した場合と同様に、カーボンナノチューブを製造することが可能であり、電極材料が安価であることから、製造コストが大幅に削減され、カーボンナノチューブの安価での安定供給が実現される。したがって、本発明により、今後のナノテクノロジー分野での研究開発に弾みがつき、かつ、実用化にも大きく寄与し得るものと思料される。

【 0 0 1 7 】

本発明においては、前記多孔性炭素材料を、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させるに先立ち、脱水処理することが好ましい。また、具体的な前記多孔性炭素材料としては、備長炭または竹炭であることが好ましい。なお、多孔性炭素材料からなる電極は、前記最先端部が対向する 2 つの電極のうち少なくとも陽極側として用いることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明のカーボンナノチューブの製造装置においては、得られるカーボンナノチューブの純度を向上させるために、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な

成分を有する磁場を形成する磁界発生手段を備えることが好ましく、このとき、前記放電領域に生成される放電プラズマとしては、アークプラズマであることが好ましい。

【0019】

一方、本発明のカーボンナノチューブの製造方法においては、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成することが好ましく、このとき、前記放電領域に生成される放電プラズマとしては、アークプラズマであることが好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明の詳細を以下に説明する。

本発明のカーボンナノチューブの製造装置および製造方法においては、多孔性炭素材料からなる電極を、前記対向する2つの前記電極のうち少なくとも一方に用いることがポイントとなる。この本発明に特徴的な多孔性炭素材料について、まず詳細に説明する。

【0021】

本発明に言う「多孔性炭素材料」とは、炭素でできた多孔質の材料であり、活性炭の如き粉末状のものを含むが、主として木炭を指す。木炭の如き多孔性炭素材料は、安価に入手することができ、カーボンナノチューブ製造コストを大幅に低減することができる。本発明で使用可能な多孔性炭素材料は、放電プラズマを放電することが可能な程度の導電性が、前提条件として要求される。放電プラズマの生成に要求される導電性は、放電プラズマの種類、印加電圧、電極間距離等により一概に言えない。

【0022】

また、電極として機能させるには、当然に電極としての所定の形状が保持される程度の硬度を有している必要がある。この形状保持性ないし硬度に関しては、放電プラズマを放電する際に、電極として機能し得る程度以上のものであれば特に制限は無い。前記多孔性炭素材料として、活性炭のように粉末状のものをを用い

る場合には、これを圧縮等して、電極として機能し得る程度まで固めて使用する。

【0 0 2 3】

以上の導電性および形状保持性の観点から見て、本発明に用いる多孔性炭素材料としては、備長炭または竹炭であることが特に好ましい。これらの材料は、市場に広く流通しており、極めて安価に入手することができる。

【0 0 2 4】

本発明に用いる多孔性炭素材料の電気抵抗率としては、既述の如く一概には言えないが、 $0.01\Omega\cdot m\sim 10\Omega\cdot m$ 程度とすることが好ましく、 $0.01\Omega\cdot m\sim 0.1\Omega\cdot m$ 程度とすることがより好ましい。

【0 0 2 5】

本発明に用いる多孔性炭素材料の硬度としては、既述の如く一概には言えないが、三浦式木炭硬度による木炭の硬さで論じるのであれば、5以上程度とすることが好ましく、10以上程度とすることがより好ましい。ただし、活性炭などの粉末を圧縮して用いる場合等の硬さに関しては、上記基準は適用されない。この場合は、少なくとも鉛筆硬度試験において、鉛筆引っかかり値で6B以上であることが好ましい。

【0 0 2 6】

多孔性炭素材料（木炭）は、木や竹等の含炭素原料（特に植物）を焼成することで得られるが、上記のような特性の多孔性炭素材料を製造するには、その製造過程において、焼成温度を適切に調整することが望ましい。具体的な焼成温度としては、 700°C 以上とすることが好ましく、 $850\sim 2500^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることがより好ましく、 $1000\sim 2500^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることがさらに好ましい。焼成温度があまりに低すぎると、多孔性炭素材料の導電性が十分に確保できない場合がある。

電極として用いる多孔性炭素材料の形状、大きさ等は、特に制限はなく、一般的に電極に望まれるものが同様に望まれる。

【0 0 2 7】

多孔性炭素材料は、その多孔性から、含水率が高い場合が多い。含水率が高い

場合、放電特性に影響を及ぼす場合があるため、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させるに先立ち、多孔性炭素材料を脱水処理することが好ましい。前記多孔性炭素材料として、脱水処理後の多孔性炭素材料を用いることで、良好な放電特性が得られ、純度の高いカーボンナノチューブを高い製造効率で製造することができる。

【0028】

前記多孔性炭素材料を脱水処理する具体的な手法としては、所定の時間、所定の温度に加熱して、水分を熱により蒸散させる方法（以下、「加熱脱水処理法」と称する。）、密閉容器内で真空脱気して水分を飛散させる方法、炭酸カルシウム等の吸湿剤とともに密閉容器内に収容して水分を吸湿させる方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、各種方法を組み合わせて、同時にあるいは順次行っても構わない。

【0029】

脱水処理を施せば、何ら施さないよりも確実に良好な放電特性が得られ、カーボンナノチューブの高純度化、高効率化を図ることができる。このとき目標の含水率としては、一概には言えないが、概ね1質量%以下とすることが好ましく、0.1質量%以下とすることがより好ましい。

【0030】

このように良好な含水率とすべく、いずれの脱水処理方法を採用した場合においても、各種条件（温度、時間、気圧、吸湿剤の量等）を適宜調整すればよいが、より簡易かつ短時間で高い脱水効率を達するためには、加熱脱水処理法を採用することが望ましい。

【0031】

加熱脱水処理法における条件としては、前記多孔性炭素材料の脱水処理前の含水率、目標含水率等により適宜設定すればよい。具体的には、加熱温度として100℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましく、加熱時間として30分以上が好ましく、60分以上がより好ましい。

【0032】

本発明のカーボンナノチューブの製造装置および製造方法においては、最先端

部が対向する 2 つのうち少なくとも一方が、上記説明した多孔性炭素材料からなり、当該最先端部が対向する 2 つの電極間に電圧を印加することで、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させて、カーボンナノチューブを製造する。本発明においては、前記放電領域に所定の磁場を形成することが望ましい。本発明で用いる上記説明した多孔性炭素材料は、それ自体どうしても不純物が含まれ、その多少はともかくとして、製造されるカーボンナノチューブに無機不純物が含まれやすいが、前記放電領域に所定の磁場を形成することで、多孔性炭素材料中の炭素に対するカーボンナノチューブの製造効率が向上し、結果としてカーボンナノチューブの純度および生成効率を高めることができる。

【0 0 3 3】

ここで、所定の磁場とは、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場である。以下、前記放電領域に所定の磁場を形成する構成を含む、本発明の好ましい実施形態を挙げて、詳細を説明する。

【0 0 3 4】

図 1 は、本発明のカーボンナノチューブの製造装置の一例を示す模式断面図であり、図 2 は図 1 における A-A 断面図である。図 1 に示すカーボンナノチューブの製造装置は、密閉容器である反応容器（チャンバー）10 内に、ホルダ 41 および 42 に保持されて配置された、最先端部が対向する 2 つの電極（陽極となる多孔性炭素材料の電極 12 および陰極となる電極 11）と、電極 11 および電極 12 の間隙を調整可能に電極 12 を保持するホルダ 42 をスライドし得る可動装置 13 と、電極 11 および電極 12 の間に電圧を印加する電源 18 と、反応容器 10 内の雰囲気圧力を減圧し得る真空ポンプ 14、所望のガスを収容するガスボンベ 17、ガスボンベ 17-反応容器 10 間を連通する導入管 15、および、その連通状態を開閉自在とするバルブ 19 からなる雰囲気調整手段と、から構成される通常の放電プラズマによるカーボンナノチューブの製造装置に対して、さらに永久磁石 20～23 を、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように配置してなる。

【0 0 3 5】

すなわち、電極 1 1 および電極 1 2 の間に電圧を印加した際に放電プラズマが生成する電極 1 1 および電極 1 2 の間の放電領域に対して、永久磁石 2 0 ～ 2 3 により所定の磁場を形成する。なお、永久磁石 2 0 ～ 2 3 は、冷却手段の一部である放熱部材 3 0 で、完全に取り囲まれた状態であるため、図 1 および図 2 において、これらは点線で示してある。冷却手段については、後に詳述する。

【 0 0 3 6 】

形成される所定の磁場としては、具体的には、①多方向の磁力線により周囲が取り囲まれ、閉塞状態となる磁場空間と、②磁力線が前記放電電流の進行方向と略平行となって、放電プラズマ中の荷電粒子の運動が磁力線に規制された状態となる磁場空間が挙げられる。本例のように 4 つの永久磁石を用いた場合には、前者①の態様の磁場を形成することができる。

【 0 0 3 7 】

形成される所定の磁場の①の態様について説明する。①多方向の磁力線により周囲が取り囲まれ、閉塞状態となる磁場空間の具体例を図 3 に示す。図 3 は、図 2 における永久磁石 2 0 ～ 2 3 についてのみ抜き出し、磁極を定めた場合の磁力線の状態を示す図である。磁力線は、実線の曲線で示されている。なお、図 3 において示される磁力線は、想定される全ての態様が示されているものではなく、代表的なもののみが示されている。

【 0 0 3 8 】

図 3 (a) は、永久磁石 2 0 ～ 2 3 の全てが、S 極を前記放電領域に対向させて配置させたものである (① - a) 。この場合、各永久磁石 2 0 ～ 2 3 から前記放電領域に向けて放射される磁力線は、相互に反発し合い、A で示される領域は、多方向の磁力線により取り囲まれた状態となる。

【 0 0 3 9 】

図 3 (b) は、永久磁石 2 0 および 2 3 が S 極を、永久磁石 2 1 および 2 2 が N 極を、それぞれ前記放電領域に対向させて配置させたものである (① - b) 。つまり、隣り合う永久磁石が、交互に異なる極を前記放電領域に対向させて配置されている。この場合、各永久磁石 2 0 ～ 2 3 から前記放電領域に向けて放射される磁力線は、隣り合う永久磁石に収束され、A で示される領域は、多方向の磁

力線により取り囲まれた状態となる。

【0040】

以上のように、図3（a）および図3（b）に示す態様によれば、Aで示される領域に多方向の磁界が作用し、当該領域A内で放電プラズマを生成すれば、前記放電プラズマ中の荷電粒子の運動が、電極11－電極12相互間の空間内に規制されるものと推定される。このようにしてカーボンナノチューブを製造すれば、不純物濃度が低い、高純度のカーボンナノチューブを、工業的に効率良く低コストで合成することができる。

【0041】

この態様の磁場の形成は、永久磁石を複数個用いることで形成することができ、必ずしも4個に限定されるものではない。

前者の「永久磁石の全てが、同一の極を前記放電領域に対向させて配置する態様」においては、例えば3個や5個以上の平面永久磁石を用いて、前記放電領域を取り囲むように配置してもよいし、曲面状の永久磁石を用いた場合には、2個であっても双方の凹部同士を対向させて配置すればよい。また、永久磁石の個数の上限に限りは無い。さらに、図3（a）においては、S極を前記放電領域に対向させて配置する態様としたが、全てが同一極であれば問題無く、すなわち、N極を前記放電領域に対向させて配置することとしてもよい。

【0042】

後者の「隣り合う永久磁石が、交互に異なる極を前記放電領域に対向させて配置する態様」においては、隣り合う永久磁石が交互に極を変える必要があることから、偶数個であることが必須であり、また、前記放電領域を磁力線で取り囲む必要があることから、永久磁石の数は4個以上であることが必須となるが、上限に限りは無い。

【0043】

上記、所定の磁場の①の態様のその他の例としては、例えば、円筒形の永久磁石の内孔の中で放電プラズマを発生させる態様が挙げられる。

以上、永久磁石を用いて所定の磁場の①の態様について説明したが、用いる磁石は、永久磁石に限定されるものではなく、電磁石を用いても、永久磁石と電磁

石の双方を用いても構わない。

【0044】

形成される所定の磁場の②の態様について説明する。②磁力線が前記放電電流の進行方向と略平行となって、放電プラズマ中の荷電粒子の運動が磁力線に規制された状態となる磁場空間の具体例を図4に示す。図4（a）は、円筒体24にコイル26を巻きつけて得られる電磁石28のコイル26に電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図であり、図4（b）は、同様にして得られた電磁石28a、28bを同軸上に離間させて配置し、各円筒体24a、24bに巻きつけられたコイル26a、26bに電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図である。磁力線は、実線および破線の曲線で示されている。なお、図4において示される磁力線は、想定される全ての態様が示されているものではなく代表的なもののみ、また、各磁力線についても一部のみが示されている。

【0045】

図4（a）の態様においては、磁力線が円筒体24の内部を貫通する状態となる。すなわち、円筒体24内部では、略平行の磁力線の束となっている。円筒体24の内部で放電プラズマを生成させ、かつ、円筒体24内部の磁力線の向きと、前記放電電流の進行方向をほぼ一致させることで、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができると考えられる。

【0046】

図4（b）の態様においては、磁力線が円筒体24a、24bそれぞれの内部を貫通する状態となると同時に、両者の間隙に合成磁場が形成される。合成磁場は、円筒体24a、24bそれぞれの内部を貫通した磁力線がそのまま直進し、他方の円筒体内部を貫通し、ごく一部の磁力線は円筒体24a、24b間の空間から漏出するものの、あたかも1つのコイルを形成しているような状態となる。つまり、円筒体24a、24b間の空間においては、略平行の磁力線の束となっている。円筒体24a、24b間の空間で放電プラズマを生成させ、かつ、円筒体24a、24b間の空間の磁力線の向きと、前記放電電流の進行方向をほぼ一致させることで、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができると考えられる。

。

【0 0 4 7】

円筒体 2 4 内部、または、円筒体 2 4 a, 2 4 b 間の空間における磁力線の向きと、前記放電電流の進行方向とは、完全に一致させる必要は無い。完全に一致させなくても、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができるような磁場が形成されていればよい。ただし、両者の角度をあまり大きく取ると、磁界－電界－力の関係から電極を破壊してしまう可能性があるため、 $0^{\circ} \sim 30^{\circ}$ の範囲とすることが好ましく、 $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ の範囲とすることがより好ましい。

【0 0 4 8】

また、前記放電電流の進行方向が前記磁場の中心軸と完全に重ならなくても、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができればよい。ただし、磁場の中心軸からあまりに隔たったところで放電プラズマを生成させると、放電プラズマの直進性が損なわれるため、磁場の中心軸から「円筒体 2 4 内面」または「円筒体 2 4 a, 2 4 b 内面の延長」までの距離に対して、20%以内の位置に放電電流の進行方向の軸が来ることが望ましい。なお、電極最先端部が平面である場合、その平面内の任意の箇所を基点として放電プラズマが生成するため、放電電流の進行方向は本来一定しないが、本発明においては、対向する 2 つの電極の最先端部の中心同士を結ぶ線を、放電電流の進行方向の軸とみなす。

【0 0 4 9】

上記、所定の磁場の②の態様のその他の例としては、例えば、トロイダル型の電磁石を用い、該電磁石の内孔の中で放電プラズマを発生させる態様が挙げられる。

【0 0 5 0】

放電プラズマの種類としては、アークプラズマ、グロープラズマ等が挙げられるが、効率良くカーボンナノチューブを製造するためには、アークプラズマとすることが好ましい。前記密閉容器内の雰囲気圧力等の各種条件を制御することにより、カーボンナノチューブを選択的に製造することができる。

【0 0 5 1】

本実施形態においては、図 1 に示すように電極 1 1 および電極 1 2 の両最先端

部が対向する領域、すなわち放電プラズマの生成領域が、永久磁石 20～23 に囲まれた領域（永久磁石 20～23 における、電極 12 の軸方向の図面上の上端同士を結んで形成される仮想面 X と、同様に図面上の下端同士を結んで形成される仮想面 Y との間）に位置しているが、永久磁石 20～23 は、必ずしも前記放電プラズマの生成領域そのものを取り囲む状態でなくてもよく、その近傍の領域を取り囲むように配置されていればよい。永久磁石 20～23 に囲まれた領域の近傍の領域についても、永久磁石 20～23 による磁場が形成されており、当該磁場中に放電プラズマが良好に閉じ込められるためである。

【0052】

この場合の電極 12 の仮想面 Y からの距離（永久磁石 20～23 に囲まれた領域の「近傍」と言い得る領域）は、永久磁石 20～23 による磁界が、電極 11－電極 12 間の放電プラズマの生成領域に及ぶ位置となることが条件となることから、永久磁石 20～23 の磁力等により自ずと決まってくる。具体的には、後述する「放電領域における磁束密度」を満たす範囲内とすることが好ましい。

【0053】

なお、放電プラズマの生成領域としては、永久磁石 20～23 により囲まれる領域の中心位置（仮想面 X と仮想面 Y との間）からは、ある程度ずれている方が好ましい。永久磁石 20～23 により囲まれる領域の中心位置では、形成される磁界の向きが主に電極 12 の軸方向と直交する向きとなっているか、あるいは、磁界がキャンセルされてほとんど磁場を形成していない状態であり、この中心位置からずらすことで、磁界が強まり、あるいは、放電プラズマを閉じ込めるのに有効なベクトル成分の磁界の磁束密度が一層高くなる。このとき、永久磁石 20～23 に囲まれた領域の近傍であっても、好ましい領域が存在する。具体的には、既述の通り、後述する「放電領域における磁束密度」を満たす範囲内である。

【0054】

電極 11 と電極 12 との両先端部の間隙の範囲は、放電プラズマが生成される程度の範囲から選択され、降下電圧により自ずと決まってくる。一般的には、0.1～5 mm 程度の範囲から選択される。

【 0 0 5 5 】

図 1 および図 2 に示すように、永久磁石 2 0 ～ 2 3 はそれぞれ、冷却手段の一部である放熱部材 3 0 で、完全に取り囲まれた状態となっている。図 5 は、永久磁石 2 0 を代表させて、これが放熱部材に取り囲まれた状態を示す模式図であり、図 5 (a) は放熱部材が取り付けられた永久磁石周辺の側面図、図 5 (b) は、図 5 (a) における右方向から見た正面図である。図 5 (a) および (b) において、永久磁石 2 0 は点線で表されており、ブロック状の銅塊 3 2 に埋め込まれ、かつ、銅蓋 3 4 で蓋をされ、銅塊 3 2 および銅蓋 3 4 からなる放熱部材 3 0 で、完全に取り囲まれた状態となっている。他の永久磁石 2 1 ～ 2 3 についても同様である。

【 0 0 5 6 】

この放熱部材 3 0 により永久磁石 2 0 は放熱され、蓄熱が抑制される。なお、この放熱部材 3 0 の材質は、本実施形態では銅を用いているがこれに限定されず、熱伝導性の高い材質や耐熱温度の高いものであれば如何なる材料でも採用することができ、特に熱伝導性の高い銅、炭素（グラファイト）、耐熱温度の高いタングステン、モリブデン、タンタルが好ましい。

【 0 0 5 7 】

また、本実施形態においては、図 1 および図 2 に示すように、永久磁石 2 0 ～ 2 3 をそれぞれ内包する 4 つの放熱部材 3 0 について、その内側を渡すようにチューブ（冷却管） 3 6 が、その外側を囲むようにチューブ 3 8 （冷却管）が、それぞれ取り付けられ、このチューブの中に水を循環させている。

【 0 0 5 8 】

本実施形態においては、放熱部材 3 0 により永久磁石 2 0 ～ 2 3 は放熱され、さらに放熱部材 3 0 がチューブ 3 6 , 3 8 内を循環する水により冷却され、永久磁石 2 0 ～ 2 3 の加熱が効果的に抑制される。なお、チューブ 3 6 , 3 8 内を循環させる冷却媒は、水に限定されるものではなく、液体・気体の別にかかわらず従来公知のあらゆる冷却媒を使用することができる。具体的な冷却媒の水以外の例としては、窒素ガス、エチレングリコール、液体窒素、液体ヘリウム等が挙げられる。また、チューブ 3 6 , 3 8 の材質としても、熱伝導性の高い材質のもの

が好ましく、放熱部材 3 0 と同様のものが好適に用いられる。

【 0 0 5 9 】

本実施形態においては、冷却手段として、放熱部材と冷却媒による強制冷却の双方を組み合わせた態様を例に挙げて説明したが、必ずしも双方を組み合せなければならぬものではなく、所望とする冷却効果が得られるようにいずれか一方のみを採用したり、他の冷却手段と組み合わせたり等、適宜選択できる。いずれの構成の冷却手段を採用した場合であっても、カーボンナノチューブの製造の際には、当該冷却手段により、永久磁石 2 0 ～ 2 3 がキュリー温度に達しないように制御することが好ましい。

【 0 0 6 0 】

他の冷却手段としては、ファンにより磁石および／または他の冷却手段に風を当てる手段、ペルチェ素子による磁石および／または他の冷却手段を冷却する手段等が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

また、本実施形態において、放熱部材は、冷却媒による強制冷却の双方を組み合わせた態様であることから、冷却媒に効率的に熱伝導させるべく、塊状の部材を採用しているが、放熱部材のみ、あるいはこれにファンを組み合わせた態様等においては、放熱効率を高めるべく、フィンを多数設けた形状等、表面積を大きくすることが好ましい。

一方、本実施形態において、冷却管は、チューブ 3 6 , 3 8 の 2 本を配したが、勿論、必ずしも 2 本が要求されるわけではなく、所望とする冷却効率に応じて、1 本でも 3 本以上でも選択することができる。

【 0 0 6 2 】

反応容器（チャンバー） 1 0 は、円筒形（図面上、上下に円筒の両底面が来るように配置）の密閉容器であり、その材質としては、金属、なかでもステンレスが望ましいが、アルミニウム合金や石英等も好適である。また、形状も円筒形に限定されるものではなく、箱型等所望の形状で構わない。さらに、放電領域の雰囲気、大気圧かつ空気の雰囲気とし、電極 1 1 の最先端部周辺にカーボンナノチューブを付着させる場合には、反応容器 1 0 は必須で無い、あるいは、反応容

器 10 は密閉容器である必要は無い。

【0063】

反応容器 10 中には、最先端部が対向する 2 つの電極である電極 11 および電極 12 が配置される。このとき、反応容器 10 の材質が金属等導電性を有する場合には、反応容器 10 と電極 11 および電極 12 とは、電氣的に絶縁された状態で固定される。なお、2 つの電極 11, 12 の配置としては、図 1 に示すように両者の軸を一致させて、完全に対向している状態とするほか、2 つの電極 11, 12 の軸に所定の角度を持たせて、最先端部同士を近接させる状態としても構わない。また、陽極側の電極 12 として用いる多孔性炭素材料は、その製造方法によっては不定形となるが、そのような不定形の電極を使用した場合には、当該不定形の電極の外表面のうち、所望の面積の平面を最先端部と見立てて、他方の電極の最先端部に近接させればよい。本発明において「最先端部が対向する」といった場合には、これらの場合をも含む概念とする。勿論、図 1 に示される態様（両電極の軸を一致させて、完全に対向している状態）とすることが望ましい。

【0064】

電極 11, 12 の配置は、電極 11 と電極 12 の対向面が平行となるようにすることが、安定なアーク放電等の放電が実現でき、効率良いカーボンナノチューブの合成ができる。

本実施形態においては、電極 12 に既述の多孔性炭素材料を用いている。アーク放電によりカーボンナノチューブを製造する場合、主としてこの陽極である電極 12 の炭素成分が原料となるので、安価で入手が容易な多孔性炭素材料を電極 12 に用いることで、本発明の目的であるカーボンナノチューブ製造の低コスト化を確実に実現することができる。勿論、陰極である電極 11 に既述の多孔性炭素材料を用いても構わない。

【0065】

電極 11 の材質としては、多孔性炭素材料を含む各種炭素材料から選択されること（特にグラファイト棒）が望ましいが、炭素を含みかつその電気抵抗率が $0.01\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下（好ましくは、 $0.01\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）の物質であれば好適に利用できる。

【 0 0 6 6 】

電極 1 1 の形状としては、特に制限されるものではなく、円筒形、角筒形、載頭円錐形等が挙げられるが、円筒形が望ましい。また、2 つの電極 1 1, 1 2 の最先端部の直径（最先端部が円形で無い場合には、同一面積の円相当径）としては、特に制限されるものではないが、1 mm 以上 1 0 0 mm 以下が望ましい。

【 0 0 6 7 】

対向する 2 つの電極 1 1, 1 2 のうち、電極 1 1 の最先端部面積が、電極 1 2 の最先端部面積以下であることが望ましい。電極 1 1 の最先端部面積を電極 1 2 の最先端部面積以下とすることで、得られるカーボンナノチューブの純度がより一層向上する。両者の面積比（電極 1 1 の最先端部面積／電極 1 2 の最先端部面積）としては、0. 1 ～ 0. 9 とすることが好ましく、0. 2 ～ 0. 5 とすることがより好ましい。

【 0 0 6 8 】

対向する 2 つの電極 1 1, 1 2 を保持するホルダ 4 1, 4 2 には、電極冷却手段としての冷却媒循環配管が取り付けられている（不図示）。放電プラズマを生成させたときに生ずる熱は、電極 1 1, 1 2 を加熱し、この加熱により電極が高温になると電極形状が変化し、放電条件が変化する場合がある。さらに加熱が進み極めて高温になると、生成して電極の最先端部に堆積したカーボンナノチューブを再分解ないし蒸発させてしまう場合がある。しかし、ホルダ 4 1, 4 2 に取り付けられた冷却媒循環配管により電極 1 1, 1 2 の加熱が抑制され、より一層長い時間放電プラズマを安定的に生成し続けることができる。

【 0 0 6 9 】

冷却媒循環配管の取り回しは、特に制限はないが、電極 1 1, 1 2 が有効に冷却できるように効率的に取り回すことが望ましい。冷却媒循環配管の材質や冷却媒の種類にも制限はなく、既述の磁気発生部材冷却手段において説明したチューブ 3 6, 3 8、冷却媒と同様のものを好ましく採用することができる。

【 0 0 7 0 】

また、ホルダ 4 1, 4 2 自体についても、熱伝導性の高い銅を採用している。したがって、ホルダ 4 1, 4 2 自体が、磁気発生部材冷却手段において説明した

放熱部材 30 と同様の役割を果たす。その点、ホルダ 41, 42 の構造自体を電極冷却手段の一種とみなすことができる。

電極冷却手段としては、上記構成のものに限定されず、各電極が冷却可能な構成であれば問題なく採用することができる。例えば、磁気発生部材冷却手段において説明したファンやフィン型の放熱部材などが挙げられる。

【0071】

なお、本実施形態では、ホルダ 41, 42 の双方とも電極冷却手段の機能を併せ持つ構成としたが、電極冷却手段を備える電極は、どちらか一方のみであっても構わない。勿論、双方の電極とも電極冷却手段を備えることが望ましいが、どちらか一方のみである場合には、カーボンナノチューブが生成・堆積する陰極側に備えることが望ましい。

【0072】

真空ポンプ 14、ガスボンベ 17、導入管 15 およびバルブ 19 からなる雰囲気調整手段により、反応容器 10 内の雰囲気気を適宜調整することで、放電領域の雰囲気気を所望の状態とする。具体的には、真空ポンプ 14 により反応容器 10 内を減圧または加圧することができ、真空ポンプ 14 により反応容器 10 内を減圧した後、バルブ 19 を開放して、所望のガスを収容するガスボンベ 17 から導入管 15 を介して反応容器 10 内に送り込むことで、所望のガス雰囲気とすることができる。勿論、大気圧かつ空気の雰囲気とする場合には、かかる雰囲気調整操作は必要でない。

真空ポンプ 14 としては、ロータリーポンプ、拡散ポンプ、あるいはターボ分子ポンプ等が挙げられる。

【0073】

反応容器 10 内の雰囲気気（すなわち、放電領域の雰囲気気。以下同様。）の圧力としては、0.01 Pa 以上 510 kPa 以下であればよいが、0.1 Pa 以上 105 kPa 以下であることが好ましく、13 Pa 以上 70 kPa 以下であることがより好ましい。かかる圧力とすれば、高純度のカーボンナノチューブを製造することができる。

【0074】

反応容器 10 内の雰囲気ガスは、特に制限されないが、空気、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、窒素および水素、もしくはこれらの混合ガスが望ましい。所望のガスを導入する場合には、真空ポンプ 14 で反応容器 10 内部を排気し、その後、所定の圧力まで所望のガスを収容するガスボンベ 17 からガスを導入すればよい。

【0075】

本発明においては、反応容器 10 内の雰囲気中に、さらに含炭素物質からなるガスを含ませることもできる。この場合、含炭素物質からなるガスのみの雰囲気としてもよいし、上記各種ガス雰囲気中に含炭素物質からなるガスを導入してもよい。雰囲気中に含炭素物質からなるガスを含ませることで、特異な構造のカーボンナノチューブを製造することができる。このカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブを中心軸とし、周りに炭素の構造体が成長したものである。

【0076】

使用可能な含炭素物質としては、限定されるものではないが、エタン、メタン、プロパン、ヘキサン等の炭化水素類；エタノール、メタノール、プロパノール等のアルコール類；アセトン等のケトン類；石油類；ガソリン類；一酸化炭素、二酸化炭素等の無機物；等が挙げられ、なかでもアセトン、エタノール、ヘキサンの好ましい。

【0077】

磁気発生部材としての永久磁石 20～23 は、磁力を生じ得るものであれば如何なるものも用いることができる。既述のように永久磁石に代えて、電磁石を用いても構わない。形成する所定の磁場としては、既述のように図 3 および図 4 に示す形状が挙げられる。図 1 のカーボンナノチューブの製造装置においては、図 3 の (a) および (b) の 2 種類の磁場を選択することができる。

【0078】

また、形成する所定の磁場においては、前記放電領域における磁力線中に、電極 11, 12 の軸（すなわち、電極 11, 12 間に形成される放電電流の進行方向）と略平行な成分をより多く含むことが、カーボンナノチューブを製造する場合、純度の高いものを得ることができ、望ましい。すなわち、図 3 で言えば、（

b) よりも (a) に示す磁場の方が好ましい。本実施形態においては、図 3 (a) の配置とした。

【0079】

以上のように条件が設定された図 1 のカーボンナノチューブの製造装置において、電源 18 により電極 11, 12 間に電圧を印加することで、両電極 11, 12 間に放電プラズマを生成させる。放電プラズマの種類としては、アークプラズマ、グロープラズマ等が挙げられるが、効率良くカーボンナノチューブ等のカーボンナノチューブを製造するためには、アークプラズマとすることが好ましい。

【0080】

アーク放電を行う場合には、アーク放電に先立ち、コンタクトアーク処理を行ってもよい。コンタクトアーク処理とは、電極 11, 12 同士を接触させておき、電圧を印加してから、可動装置 13 により一定の電極間距離まで電極 11, 12 を離して、放電プラズマを発生させる処理をいう。かかる処理により、安定した放電プラズマが容易、かつ、迅速に得られる。

【0081】

電極 11, 12 間に印加する電圧は、直流でも交流でもかまわないが、得られるカーボンナノチューブのより一層の純度向上を望む上で、直流の方が好ましい。なお、交流を印加する場合には、電極 11, 12 に陽極・陰極の区別は無い。

【0082】

放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電極の最先端部面積に対して、 0.05 A/mm^2 以上 15 A/mm^2 以下であることが好ましく、 1 A/mm^2 以上 5 A/mm^2 以下であることがより好ましい。ここで、「放電プラズマを発生させる電極」とは、印加する電圧が直流である場合には陰極を指し、印加する電圧が交流である場合には最先端部面積の小さい方の電極を指す（本発明において、他の規定についても同様。）。

【0083】

電源 18 により電極 11, 12 に印加する電圧としては、1 V 以上 30 V 以下であることが好ましく、15 V 以上 25 V 以下であることがより好ましい。放電により、電極 12 の先端部が消費されていくので、放電中に電極 11, 12 間距

離が変化する。こうした電極 11, 12 間距離の変化を可動装置 13 により適宜調節することにより、電極 11, 12 間電圧が一定になるように制御することが望ましい。

【0084】

所定の磁場における磁束密度としては、対向する 2 つの電極 11, 12 のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端において、 10^{-5} T 以上 1 T 以下であることが好ましい。磁束密度が 10^{-5} T 未満では、有効な磁場を形成することが困難であり、1 T を超えると、装置内部に磁界を発生させる永久磁石 20 ~ 23 を放電プラズマの生成領域に対して近接させて配置するのが困難となる場合があるため、それぞれ好ましくない。かかる磁束密度としては、 10^{-4} T 以上 10^{-2} T 以下とすることで、安定な放電が起きるため、効率的にカーボンナノチューブを生成することができる。

【0085】

以上のように電極 11, 12 間に放電プラズマを生成させると、電極 12 表面から炭素が離脱し、これが反応してカーボンナノチューブが生成される。生じたカーボンナノチューブは、電極 11 の最先端部表面もしくはその周辺、さらには反応容器 10 内壁に堆積する。つまり、電極 12 の多孔性炭素材料が、カーボンナノチューブの原料としての炭素の供給源となる。このように原料の供給源たる多孔性炭素材料が極めて安価であり、かつ、製造に比較的高純度のカーボンナノチューブを得やすい放電プラズマによる製造法（特にアーク放電法）を採用しているため、本発明による本実施形態の製造方法によれば、極めて低コストで高純度のカーボンナノチューブを効率的に製造することができる。

【0086】

また、本実施形態においては、アーク放電（放電プラズマ）の生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場（または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場）を形成しているため、特に得られるカーボンナノチューブの高純度化を実現することができる。

【0087】

さらに、本実施形態では、永久磁石 20 ~ 23 を冷却するための磁気発生部材

冷却手段（放熱部材 30 およびチューブ 36, 38）を備えているため、永久磁石 20～23 の加熱が抑制され、長い時間放電プラズマを安定的に生成することができ、極めて高純度のカーボンナノチューブを高効率で製造することができる。

【0088】

以上のように本発明によれば、製造が容易でかつ比較的高純度なカーボンナノチューブを製造し得るアーク放電等の放電プラズマ法において、原料供給源としての電極の少なくとも一方に、安価な多孔性炭素材料を用いているため、極めて低コストでカーボンナノチューブを製造することができる。

なお、上記本実施形態は、本発明の実施の一例であり、当業者は、本発明の構成要素を具備した範囲内で、従来公知の知見により種々の変更を加えることができる。

【0089】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの例に制限されるものではない。

図 1 に示す製造装置を使用して、カーボンナノチューブを製造した。このとき、電極 12（陽極）として、多孔性炭素材料である備長炭を使用した。備長炭は、大気中 200℃、2 時間の条件で加熱脱水処理法による脱水処理を施したものをを用いた。図 6 に、用いた備長炭表面の走査電子顕微鏡（SEM）写真（倍率 500 倍）を示す。かかる写真から、前記備長炭表面に多数の孔が存在する様子がわかる。

【0090】

なお、走査型電子顕微鏡観察には、日立製作所製走査型電子顕微鏡 S-4500 を使用した。また、写真の倍率は、写真の引き伸ばしの程度により、多少の誤差が生じている（以上、本実施例における他の走査型電子顕微鏡観察においても同様。）。

【0091】

その他の具体的な各構成条件は以下の通りである。

・反応容器 1 0： ステンレス製の円筒容器チャンバー。直径 2 1 0 mm、長さ 3 8 0 mm。

・電極（陰極） 1 1： 外径 5 mm の円筒形グラファイト棒（純度 9 9 . 9 % 以上）

・電極（陽極） 1 2： 前記備長炭を外径 1 5 mm の円筒形に加工したもの。

【 0 0 9 2 】

・電極 1 1 の最先端部の位置： 仮想面 X と仮想面 Y との中間点から 9 mm 下方（仮想面 Y から 2 mm 上側）

・可動装置 1 3： ステッピングモーターにより電極 1 1 を可動可能としたもの。また、プラズマ放電時電極 1 1， 1 2 距離を一定に保つように調整。

・電源 1 8： 直流アーク溶接電源（大阪電気製 A R - S B 3 0 0）で、電流値を 2 0 A から 3 0 0 A まで制御できるもの。

【 0 0 9 3 】

・永久磁石 2 0 ~ 2 3： 直径 2 2 mm、厚さ 1 0 mm の円筒形 N d F B 系永久磁石（二六製作所製）。冷却手段として、永久磁石 2 0 ~ 2 3 を銅製の放熱部材 3 0（縦 5 0 mm、横 4 0 mm、厚さ 2 5 mm、銅蓋 3 4 の厚さ 2 . 5 mm）に埋め込み、さらに銅製のチューブ 3 6， 3 8 を取り回し、チューブ 3 6， 3 8 内に冷却水を循環させて、放電時の永久磁石 2 0 ~ 2 3 の温度が 1 0 0 ℃ を越えないように制御した。したがって、放電時に永久磁石 2 0 ~ 2 3 の温度はキュリー点を越えない。対向する永久磁石同士の最短距離は 8 2 mm。電極 1 1 の最先端部縁端における磁束密度は 7 m T。

【 0 0 9 4 】

・ホルダ 4 1： 直径 3 0 mm、長さ 8 0 mm の銅製円柱体。内部に水が循環する冷却水循環配管が取り回され、電極 1 1 の最先端部温度が 3 0 0 ℃ を越えないように制御した。

・ホルダ 4 2： 直径 4 0 mm、長さ 1 2 0 mm の銅製円柱体。内部に水が循環する冷却水循環配管が取り回され、電極 1 2 の最先端部温度が 3 0 0 ℃ を越えないように制御した。

【 0 0 9 5 】

以上の製造装置を用いて、カーボンナノチューブを製造した。反応容器 10 内は減圧せず、101.325 kPa（1 気圧）の空气中で製造した。電極 11，12 間にアーク放電を行うため、はじめはコンタクトアーク処理を行い、放電開始後、電極 11，12 間を 0.5 mm－2 mm 程度離れた。電源 18 により印加した電圧は、25 V の直流電圧とした。以上の条件下で、放電時間として 60 秒間、アーク放電を行った。電流値は 85 A であり、電極 11 の最先端部面積に対する放電電流密度は、4.3 A/mm²であった。

【0096】

放電後、電極 11 を取り出し、その最先端部を既述の走査型電子顕微鏡により、倍率 100 倍、5000 倍で観察した。このときの走査型電子顕微鏡（SEM）写真を、図 7（倍率 100 倍）および図 8（5000 倍）に示す。

【0097】

また、上記構成の製造装置から永久磁石 20～23 およびそれに付随する部材（放熱部材 30、チューブ 36，38）を取り外して、上記と同様にしてカーボンナノチューブを製造した。さらに同様に放電後の電極 11 先端部を走査型電子顕微鏡観察し、その写真を図 9（倍率 100 倍）および図 10（5000 倍）に示す。

【0098】

これらの SEM 写真からわかるように、安価な材料である備長炭によりカーボンナノチューブを製造することができた。使用した備長炭は 1 g 当たり約 0.3 円であり、従来の高純度グラファイトの 1 g 当たり約 26 円より、大幅に材料費が安くなり、カーボンナノチューブの製造コストが大幅に低減されることが確認された。

【0099】

また、永久磁石 20～23 が配された状態でカーボンナノチューブの製造を行った場合の図 7 および図 8 の SEM 写真では、それを取り外した場合の図 9 および図 10 の SEM 写真と比較して、カーボンナノチューブが存在する電極 11 先端部の領域が広く、ほぼ全域にわたっている。また、前者の場合、後者に比べれば、得られるカーボンナノチューブの純度も高いことがわかる。

【0100】

以上のことから、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成する磁界発生手段（永久磁石20～23）を備えることが、本発明に必須の構成ではないが、カーボンナノチューブの純度向上および製造効率の観点から有効であることがわかる。

【0101】**【発明の効果】**

以上説明したように、本発明によれば、放電プラズマ法を採用しつつ、電極材料として単価の低い多孔性炭素材料を使用することにより、カーボンナノチューブを低コストで製造し得るカーボンナノチューブの製造装置および製造方法を提供することができる。

【0102】

このとき、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成することで、低コストでありながら、より一層高純度のカーボンナノチューブを製造し得るカーボンナノチューブの製造装置および製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のカーボンナノチューブの製造装置の一例を示す模式断面図である。

【図2】 図1におけるA-A断面図である。

【図3】 図2における永久磁石についてのみ抜き出し、磁極を定めた場合の磁力線の状態を示す図であり、（a）は永久磁石の全てが、S極を放電領域に対向させて配置させた状態を示す図であり、（b）は隣り合う永久磁石が、交互に異なる極を放電領域に対向させて配置させた状態を示す図である。

【図4】 磁力線が前記放電電流の進行方向と略平行となって、放電プラズマ中の荷電粒子の運動を磁力線の方に規制された状態となる磁場空間の具体例を示す図であり、（a）は電磁石のコイルに電圧を印加した際に形成される磁力

線の状態を示す斜視図であり、(b)は、電磁石を同軸上に離間させて配置し、各電磁石のコイルに電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図である。

【図 5】 永久磁石が放熱部材に取り囲まれた状態を示す模式図であり、(a)は放熱部材が取り付けられた永久磁石周辺の側面図、(b)は、(a)における右方向から見た正面図である。

【図 6】 実施例で用いた備長炭表面の走査電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 倍）である。

【図 7】 実施例において永久磁石ありで製造されたカーボンナノチューブが付着する陰極表面の走査電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 倍）である。

【図 8】 実施例において永久磁石ありで製造されたカーボンナノチューブが付着する陰極表面の走査電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 0 倍）である。

【図 9】 実施例において永久磁石なしで製造されたカーボンナノチューブが付着する陰極表面の走査電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 倍）である。

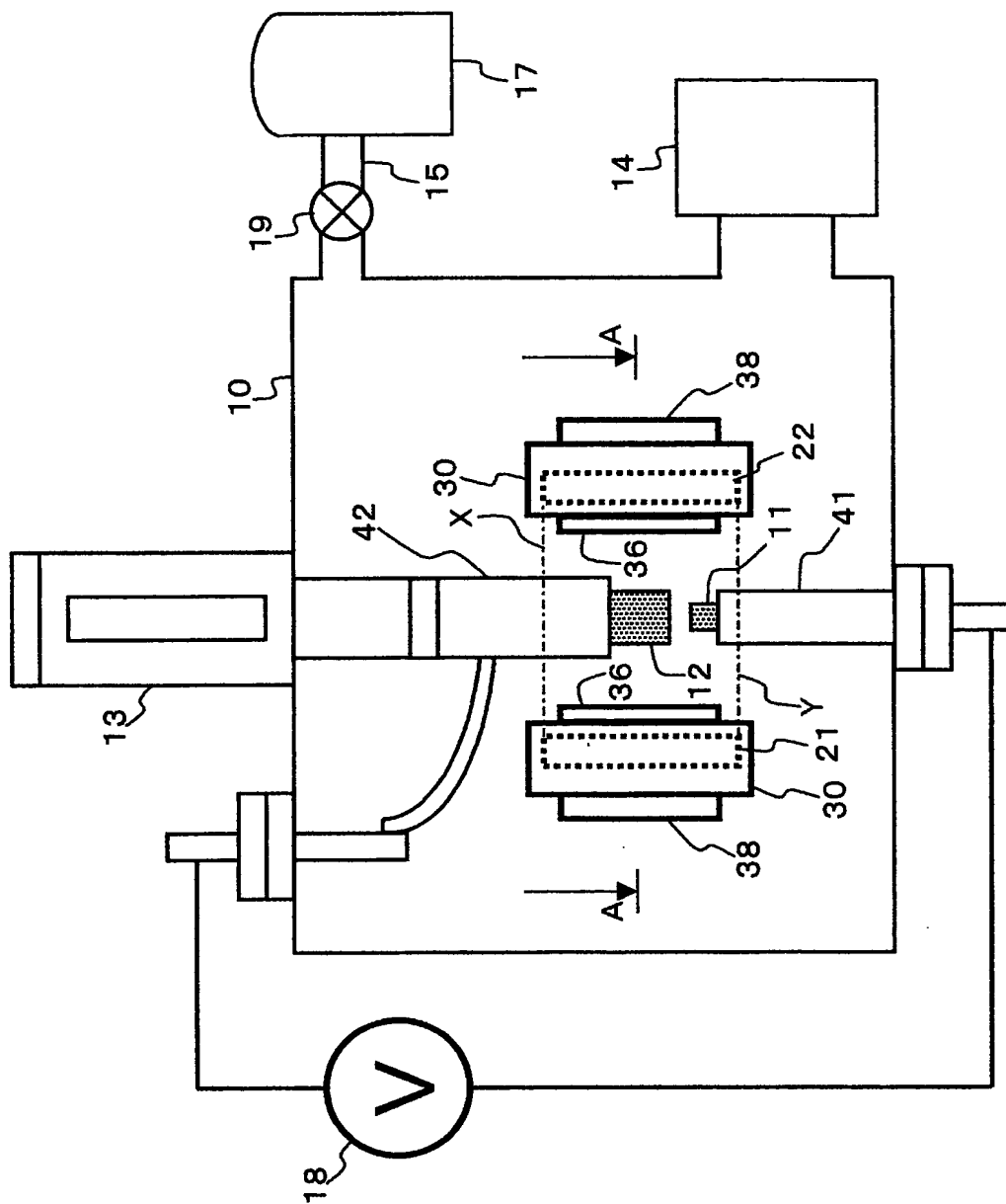
【図 1 0】 実施例において永久磁石なしで製造されたカーボンナノチューブが付着する陰極表面の走査電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 0 倍）である。

【符号の説明】

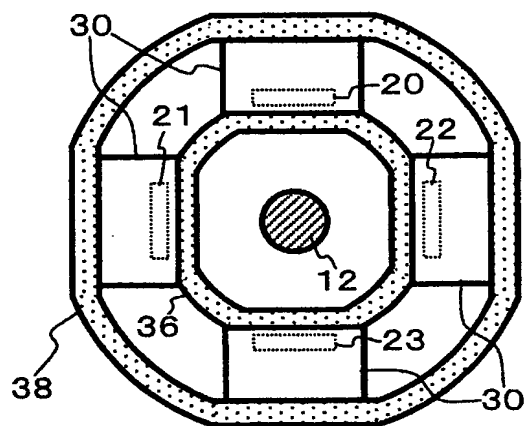
1 0：反応容器、 1 1：電極（陰極）、 1 2：電極（陽極）、 1 3：可動装置、 1 4：真空ポンプ、 1 5：導入管、 1 7：ガスボンベ、 1 8：電源、 1 9：バルブ、 2 0～2 3：永久磁石（磁気発生部材）、 2 4, 2 4 a, 2 4 b：円筒体、 2 6, 2 6 a, 2 6 b：コイル、 2 8, 2 8 a, 2 8 b：電磁石（磁気発生部材）、 3 0：放熱部材、 3 2：銅塊、 3 4：銅蓋、 3 6, 3 8：チューブ（冷却管）、 4 1, 4 2：ホルダ

【書類名】 図面

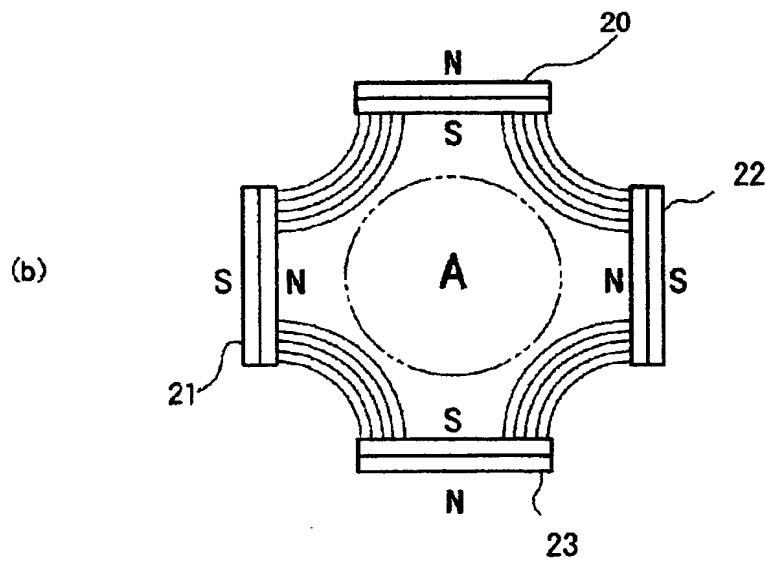
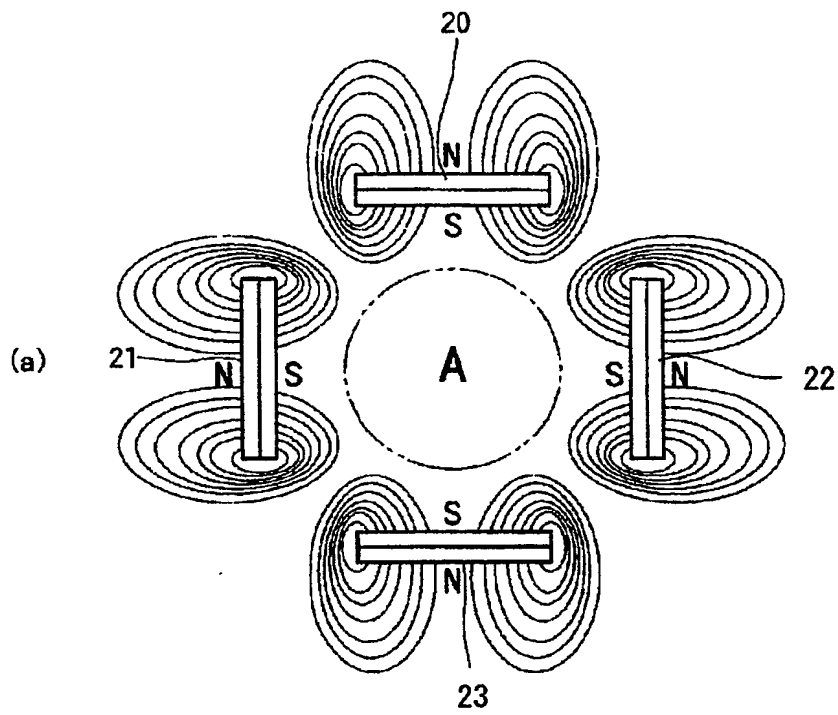
【図 1】



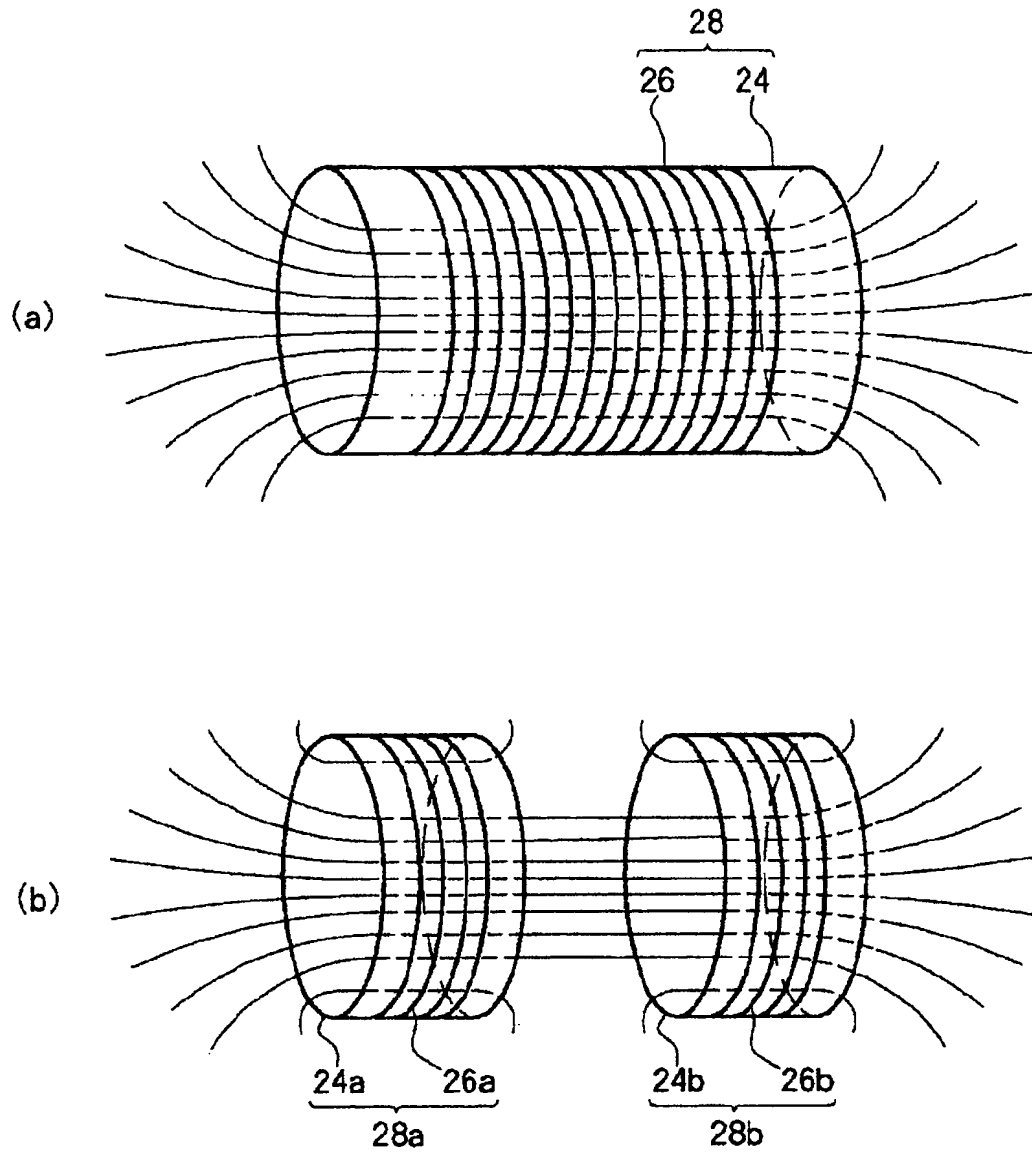
【図 2】



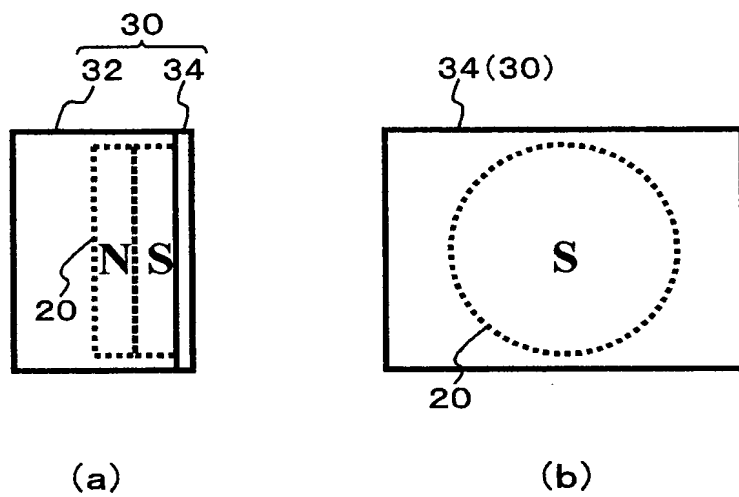
【図 3】



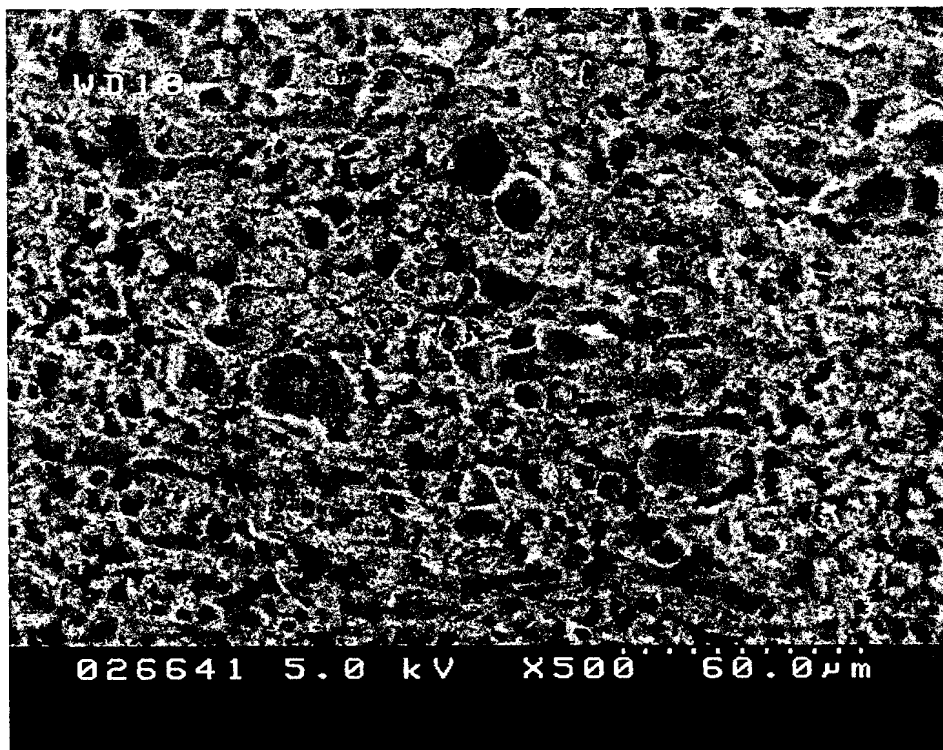
【図 4】



【図 5】

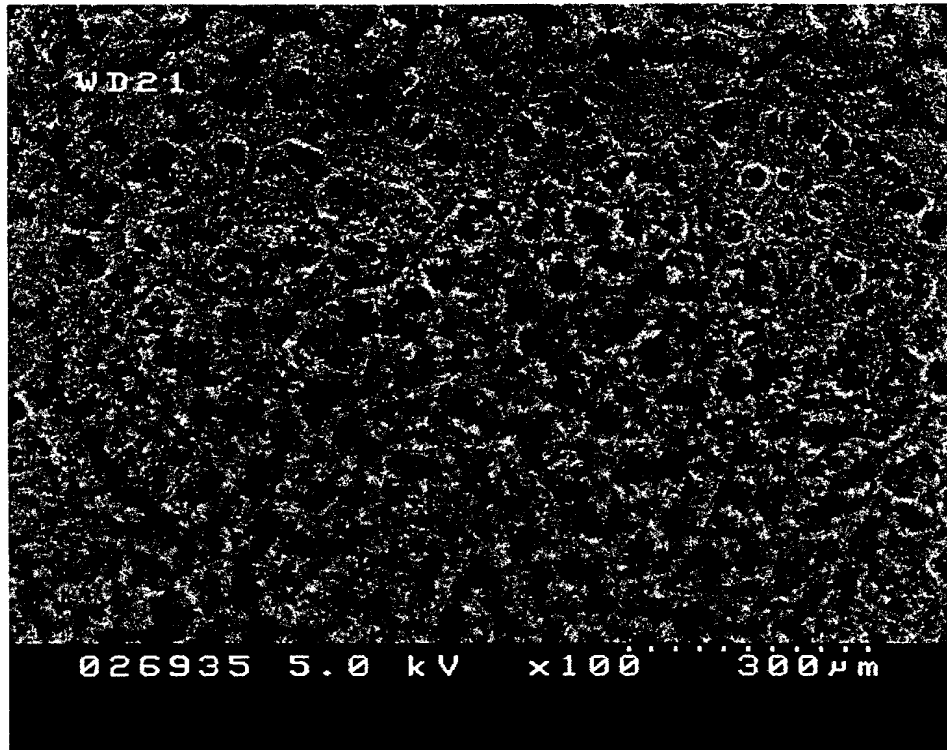


【図 6】



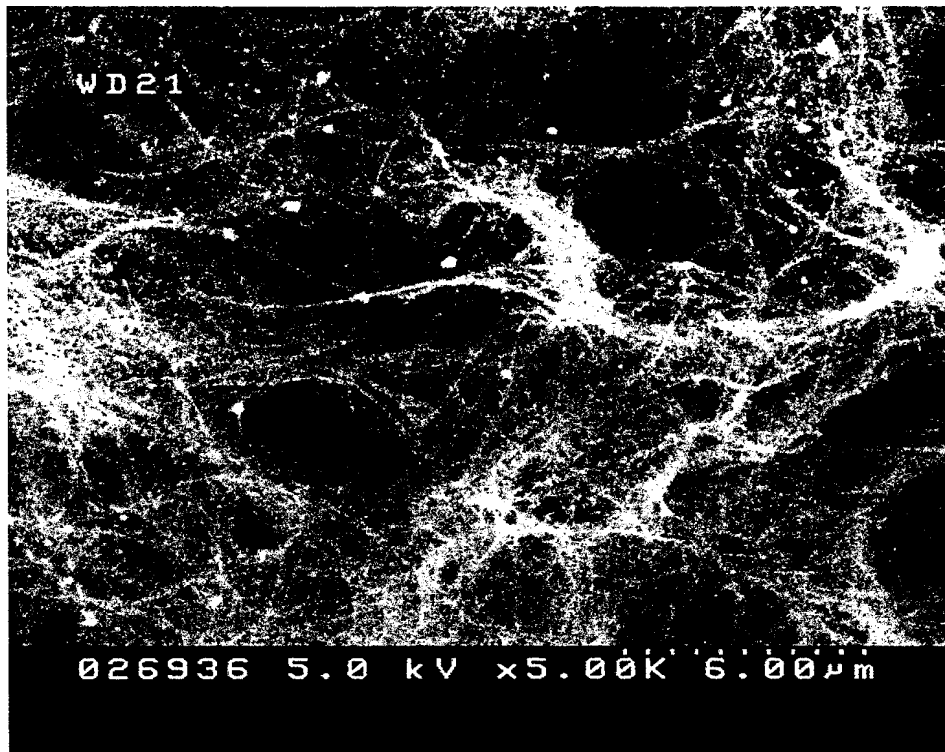
備長炭表面のSEM写真

【図 7】



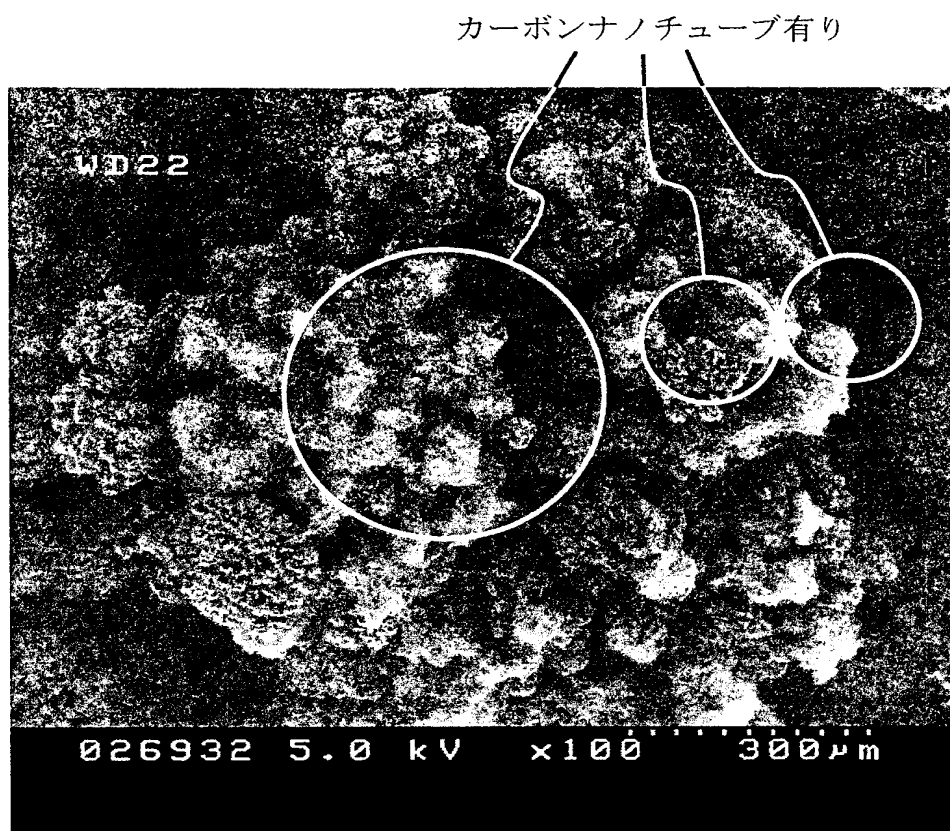
製造したカーボンナノチューブのSEM写真（100倍）

【図 8】



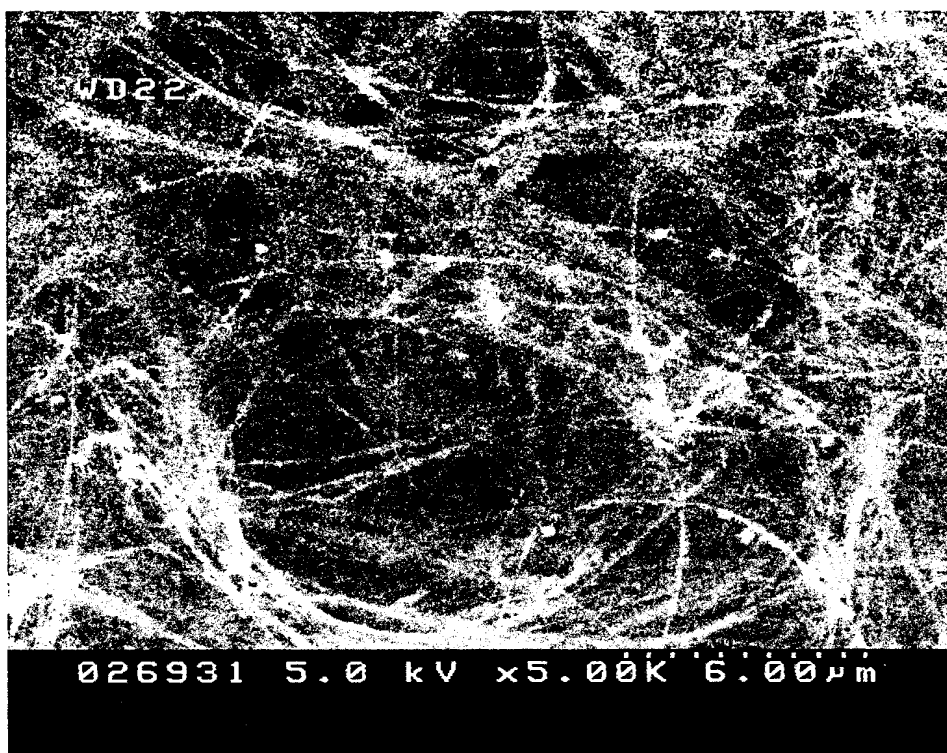
製造したカーボンナノチューブのSEM写真（5000倍）

【図9】



永久磁石なしで製造した場合のSEM写真（100倍）

【図 10】



永久磁石なしで製造した場合のSEM写真（5000倍）

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボンナノチューブを低コストで製造し得るカーボンナノチューブの製造装置および製造方法を提供すること、更に、低コストでありながら、より一層高純度のカーボンナノチューブを製造し得るカーボンナノチューブの製造装置および製造方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも、最先端部が対向する 2 つの電極 1 1, 1 2 と、電極 1 1, 1 2 間の放電領域に放電プラズマを生成するべく電極 1 1, 1 2 間に電圧を印加する電源 1 8 とからなり、対向する 2 つの電極 1 1, 1 2 のうち少なくとも一方が、多孔性炭素材料からなることを特徴とするカーボンナノチューブの製造装置および製造方法である。また、好ましくは前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成する磁界発生手段 2 1, 2 2 を備える。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 5 1 5 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 4 9 6]

1 . 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社